

STUDI AWAL PADA PREPARASI KATALIS BERBASIS LEMPUNG BERPILAR UNTUK REAKSI ETANOL MENJADI GASOLINE (ETG)

Nino Rinaldi dan Adid Adep Dwiatmoko

Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (PP Kimia – LIPI)

Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang 15314

e-mail: nino_rinaldi@yahoo.com

Diterima : 27 September 2011 ; Disetujui : 25 Nopember 2011

ABSTRAK

Penelitian mengenai proses katalitik etanol menjadi bahan bakar bensin/gasoline (ETG) diselidiki pada kegiatan penelitian ini. Reaksi ETG ini membutuhkan katalis yang bersifat asam, sehingga kegiatan penelitian ini difokuskan pada pembuatan katalis untuk reaksi ETG dengan menggunakan lempung alam/clays yang dipilarisasi dengan berbagai penyangga logam oksida, seperti: Al, Zr, Fe dan Cr. Katalis lempung berpilar (pillared clays) yang telah dipreparasi tersebut dikarakterisasi dengan difraksi sinar-x, IR, pengukuran LPS dan pori (BET), dan selanjutnya akan diuji aktivitasnya pada reaksi ETG. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa proses pilarisasi dengan menggunakan berbagai penyangga logam oksida telah berhasil dilakukan. Hal ini ditunjukkan dengan kenaikan luas permukaan dan pergeseran ruang basal (d_{001}) dari lempung setelah dipilarisasi. Namun, tingkat keasaman/acidity dari katalis lempung berpilar masih kurang bagus, hal ini diduga belum homogenya ion/kation yang ada pada lempung alam, FB, sehingga proses pilarisasi berlangsung kurang sempurna. Hasil IR juga menjelaskan bahwa hanya tipe asam Lewis yang mengalami peningkatan setelah proses pilarisasi, tipe asam ini kurang efektif untuk reaksi ETG, sehingga dari hasil analisa produk reaksi didapatkan produk-produk hidrokarbon yang masih dibawah rentang produk gasoline ($<C_{12}$) walaupun tipe hidrokarbon yang didapatkan berbagai tipe baik aromatic maupun siklik.

Kata Kunci : preparasi, lempung alam, pilarisasi, katalis, reaksi ETG

ABSTRACT

Research on catalytic reaction of ethanol to gasoline (ETG) was investigated in this study. The catalyst with a high acidity is required for the ETG reaction. Therefore, this study focused on the catalyst preparation of ETG reaction by using natural clays which prepared by the pillarization technique with several metal oxides, such as: Al, Zr, Fe and Cr as the pillared. The prepared of pillared clay were characterized by x-ray diffraction, specific surface area and pore distribution (BET) measurements and catalytic activity testing on the ETG reaction. It is observed that after the pillarization, the surface area and basal spacing (d_{001}) of the natural clays were significantly increased, thus the pillarization process was successfully prepared on natural clay. However, the acidity of the prepared of pillared clay is still lower, probably due to the cations between layers of the natural clay were not homogeneous, thus although the pillarization process was happen but still not completely. Moreover, IR measurement showed only the acid type of Lewis is increased after the pillarization. This type is not favorable for the ETG reaction, and thus only the lower hydrocarbon products ($<C_{12}$) were observed after the ETG reaction, even aromatics and cyclic hydrocarbon compounds were obtained.

Keywords : preparation, pillared clay, catalyst, ETG reaction

PENDAHULUAN

Kebutuhan akan bahan bakar fosil terus

meningkat setiap tahunnya. Sebagai contoh, pada tahun 2000, kebutuhan domestik Indonesia akan bahan bakar fosil sebanyak 54,8 juta liter, dan jumlah tersebut terus meningkat menjadi 67.6 juta liter di tahun 2004, yang semuanya habis dikonversikan menjadi energi⁽¹⁾ untuk kebutuhan sehariannya. Menyikapi hal tersebut, pemerintah mencoba untuk mengembangkan sumber energi baru dan terbarukan, salah satu di antaranya adalah penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar campuran atau pengganti bensin (*gasoline*).

Proses pembuatan bioetanol dari tumbuhan atau material berselulosa secara umum dilakukan melalui fermentasi dengan produk keluarnya berupa etanol dan air yang bercampur secara azeotrop. Campuran etanol-air ini selanjutnya dipisahkan dengan tujuan untuk mendapatkan kemurnian atau konsentarsi etanol yang tinggi (>96%). Proses pemurnian campuran etanol-air ini biasanya dilakukan dengan proses distilasi. Namun, proses pemurnian dengan menggunakan sistem distilasi membutuhkan jumlah energi yang cukup besar, sehingga hal ini menjadi satu tantangan dalam pengembangan proses bioetanol dari tumbuhan atau material berselulosa. Salah satu alternatif pemanfaatan langsung bioetanol tanpa tahapan pemurnian adalah dengan melakukan proses konversi etanol menjadi gasoline secara katalitik (*etanol-to-gasoline*, ETG)⁽²⁻⁷⁾. Penggunaan proses katalitik ETG ini sangat menjanjikan karena proses ini tetap dapat dilakukan walau pada konsentarsi campuran etanol-air yang rendah (<60%)⁽²⁾.

Proses ETG umumnya menggunakan katalis yang memiliki keasaman atau *acidity* yang tinggi (*solid acid catalyst*). Dan kebanyakan katalis yang telah dicobakan pada proses katalitik ETG ini adalah katalis zeolite HZMS-5 karena memiliki tingkat keasaman atau *acidity* yang cukup tinggi⁽²⁻⁴⁾. Namun, katalis ini cepat terdeaktivasi atau mati jika *feed* atau umpan yang digunakan banyak mengandung air. Sehingga, campuran etanol-air yang umumnya digunakan pada umpan proses ETG dengan menggunakan katalis HZMS-5 ini tidak lebih dari 5% kadar air yang terkandung dalam campuran etanol-air. Oleh karena itu dipandang perlu dilakukan penelitian pengembangan proses ETG yang menggunakan jenis katalis lain yang memiliki sifat keasaman atau *acidity* yang tinggi serta tahan terhadap kandungan air yang banyak, sehingga selain mampu

memproses umpan yang mengandung kadar air yang cukup besar (>30%) dari campuran etanol-air, juga mempunyai umur katalis yang panjang⁽²⁻⁹⁾.

Pada penelitian kali ini dilakukan studi/kajian awal dari pengembangan jenis katalis lain untuk proses ETG yang memiliki sifat keasaman atau *acidity* yang tinggi serta tahan terhadap kandungan air yang tinggi, salah satunya dengan dilakukan pengembangan katalis asam yang berasal dari tanah liat (lempung/*clays/bentonite*) yang dipilarisasi^(10,11). Digunakan lempung/tanah liat sebagai bahan baku katalis untuk reaksi ETG adalah selain bahan baku lempung ini tersedia banyak dan melimpah di alam Indonesia, katalis dengan berbasis lempung dapat dimodifikasi dengan mengatur tingkat keasaman serta ukuran pori tertentu melalui suatu metode pilarisasi⁽¹⁰⁾. Lempung merupakan suatu struktur lembaran-lembaran alumina-silikat (*phyllosilicate*) yang mengandung air⁽¹⁰⁻¹¹⁾. Setiap lembaran *phyllosilicate* terdiri dari lapisan tetrahedral yang disusun oleh unsur Si ada sebagian Al, dan lapisan oktahedral yang disusun oleh unsur Al, Mg dan Fe. Diantara lembaran-lembaran tersebut terdapat moleku-molekul air serta kation yang dapat dipertukarkan. Lempung berpilar (*PILC*, *pillared clays*) merupakan hasil proses pertukaran kation yang terletak di antara lembaran-lembaran *phyllosilicate* dengan suatu polikation logam. Hasil pertukaran tersebut kemudian dikalsinasi sehingga membentuk struktur oksida cluster seperti halnya suatu pilar yang menopang lembaran-lembaran *phyllosilicate* satu dari yang lainnya⁽¹⁰⁻¹¹⁾. Lempung terpillar akan memiliki tekstur dan sifat-sifat keasaman tergantung dari jenis oksida logam yang digunakan sebagai pilar⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. Penelitian ini akan digunakan beberapa jenis oksida logam sebagai pilar, diantaranya; Al, Zr, Fe dan Cr.

BAHAN DAN METODA

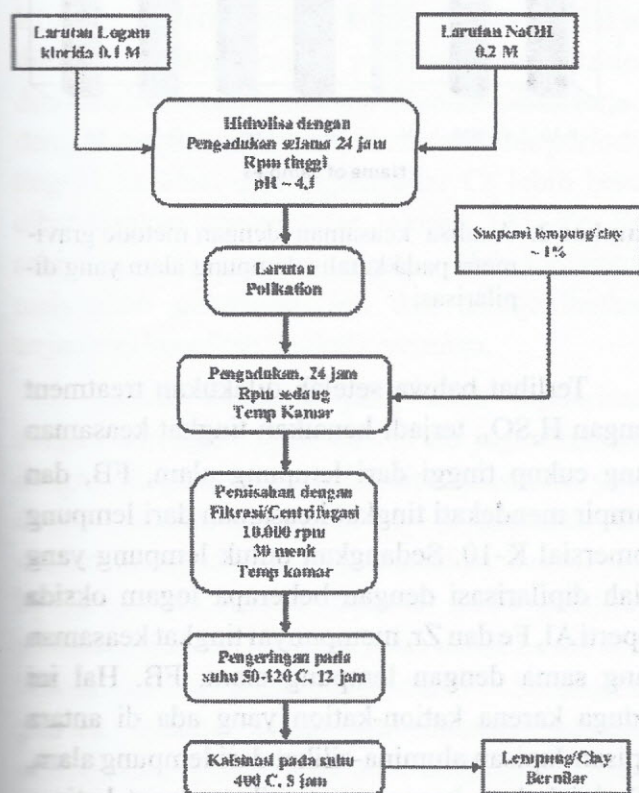
Bahan

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini secara umum berkualitas analitik diantaranya adalah NaOH, larutan alumina klorida, Zirkonium oksiklorida, besi klorida, krom klorida, asam sulfat dan campuran etanol-air. Lempung yang digunakan merupakan lempung alam (*bentonite*) yang diperoleh dari daerah Trenggalek, Gresik.

Metoda

Preparasi Katalis dengan Pilarisasi Lempung Alam

Beberapa senyawa logam oksida yang digunakan pada penelitian ini sebagai pilar di antaranya adalah Al, Zr, Fe dan Cr. Adapun prosedur secara umum pembuatan lempung berpilar dengan metoda pilarisasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir Proses Pilarisasi Lempung

Untuk tahap awal dilakukan pembuatan larutan polikation logam yang akan digunakan sebagai pilar dengan menambahkan larutan NaOH 0.2 M kedalam larutan logam klorida 0.1M dengan kecepatan 1 mL/menit dalam keadaan diaduk kencang pada suhu kamar. Setelah semua larutan NaOH tercampur, dibiarkan selama 24 dalam keadaan diaduk pada suhu kamar agar larutan polikation logam benar-benar terbentuk.

Tahapan selanjutnya, larutan polikation tersebut ditambahkan sedikit demi sedikit kedalam suspensi lempung 1 wt% dalam keadaan diaduk. Setelah penambahan larutan polikation, larutan tetap diaduk semalaman pada suhu kamar. Suspensi lempung-polikation logam ini selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan 10.000 rpm selama 30 menit pada suhu kamar.

Endapan lempung-polikation logam dicuci dengan air hangat suhu 60 °C sampai larutan hasil cucian menunjukkan reaksi negatif (tidak terbentuk endapan putih) dengan pereaksi AgNO₃ 0,1M. Padatan lempung-polikation logam dikeringkan dalam oven semalaman pada suhu 100-120 °C dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400 °C dengan kecepatan kenaikan suhu 5 °C/menit selama 5 jam. Padatan digerus dengan pelan sehingga membentuk bubuk dan kemudian diuji aktivitasnya pada reaksi ETG.

Pada kegiatan penelitian ini dibuat lempung berpilar sebanyak 5 gram dengan perbandingan konsentrasi antara logam pilar/jumlah lempung dan perbandingan konsentrasi ion OH-/logam pilar ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kondisi pilarisasi pada lempung dengan menggunakan satu logam oksida⁽¹⁵⁾

Parameter	Al-PILC	Cr-PILC	Fe-PILC	Zr-PILC	Ti-PILC
OH/logam pilar molar rasio	2	2	2	0,45	5
Logam pilar/gram lempung (mmol.g ⁻¹)	10	40	60	4,3	10
Larutan Logam	AlCl ₃ , 0.1M	CrCl ₃ , 0.1M	FeCl ₃ , 0.2M	ZrOCl ₂ , 0.2M	TiCl ₄ , 0.1M
Larutan NaOH	0.2M	0.2M	0.2M	0.2M	0.2M

Selain itu dilakukan juga modifikasi lempung alam dengan menambahkan larutan asam H₂SO₄ 10% sambil dipanaskan pada suhu 60 °C selama 4 jam, kemudian dikeringkan pada suhu 100-120 °C semalaman. Selanjutnya, lempung alam akan dinotasi dengan FB (*feed bentonite*), lempung yang telah dipilarisasi dengan beberapa logam oksida adalah Al-PILC, Zr-PILC, Fe-PILC dan Cr-PILC, serta lempung alam yang diasamkan dengan notasi FB-SO₄.

Karakterisasi

Beberapa karakterisasi yang dilakukan pada katalis lempung berpilar yang telah dipreparasi adalah melakukan pengukuran kekuatan asam/*acidity* dengan metode gravimetri penyerapan uap pyridine, pengukuran luas permukaan spesifik dan diameter pori, yaitu dengan menggunakan adsorpsi N₂ metoda Brunnauer-Emmet-Teller. Untuk mengetahui jarak ruang basal pada lempung, dilakukan analisa dengan menggunakan difraksi sinar-x

(XRD). Karakteristika gugus fungsi untuk mengetahui tipe keasaman yang dimiliki oleh katalis lempung berpilar dilakukan dengan menggunakan FT-IR.

Pengujian Aktivitas Katalis pada reaksi ETG

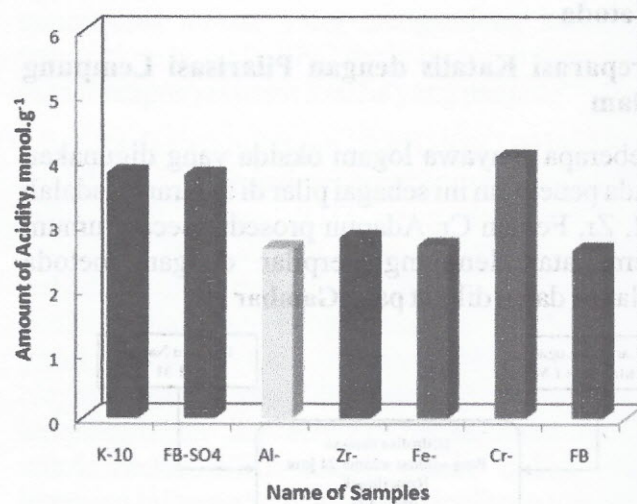
Sebanyak 0.2 gram katalis dan 50 ml bahan baku campuran etanol-air 95% dimasukkan ke dalam reaktor *autoclave* kemudian diberi tekanan sebesar 15 bar dalam N_2 dan dipanaskan pada suhu $250^\circ C$ sambil diaduk selama 4 jam. Kemudian didinginkan dan diambil sampel produk cairnya untuk dianalisa secara off-line dengan menggunakan GC-MS dengan menggunakan kolom polar HP-5MS $0.25 \times 60 \times 0.25$ mm untuk menganalisa senyawa-senyawa hidrokarbon yang terbentuk (berdasarkan jumlah atom C).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa keasaman (acidity) katalis lempung yang dipilarisasi

Secara umum, katalis yang dapat digunakan pada proses reaksi etanol menjadi bio-gasoline (ETG) ini adalah katalis yang bersifat asam (*solid acid*). Namun tidak diketahui seberapa besar tingkat kekuatan asam yang dibutuhkan pada reaksi ETG ini, mengingat apabila kekuatan asam yang dimiliki oleh suatu katalis ETG sangat kecil, dikhawatirkan tidak terbentuk produk gasoline seperti yang diinginkan, melainkan produk-produk ringan hidrokarbon lainnya seperti propene, butane, dll. Hal ini disebabkan terlalu sedikitnya donor proton (ion H^+) yang terdapat pada katalis tersebut mengakibatkan reaksi ETG cenderung berlangsung sedikit⁽²⁻⁴⁾, maupun sebaliknya.

Pengujian tingkat keasaman (acidity) pada kegiatan ini dilakukan dengan 2 cara; pertama dengan metoda gravimetri dan metoda infra-red (IR) dengan menggunakan pyridine. Pengujian keasaman ini dilakukan pada lempung alam FB dan katalis lempung berpilar, Al-, Zr-, Fe- dan Cr-PILC serta FB-SO₄. Adapun hasil pengujian keasaman (acidity) dengan menggunakan metoda gravimetry terlihat pada Gambar 2.



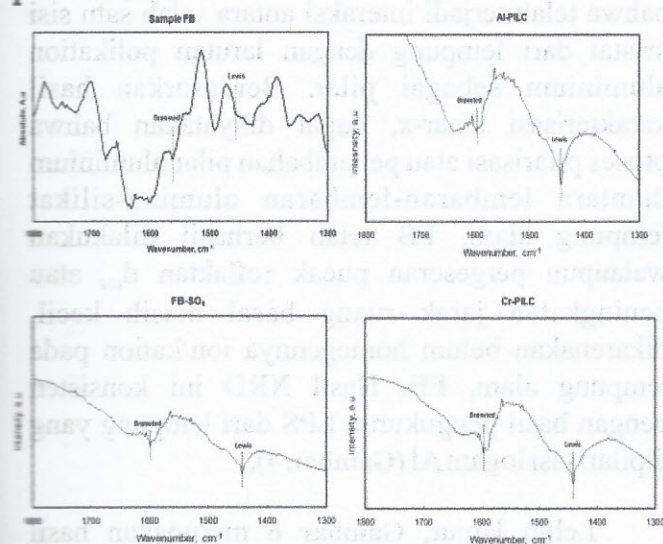
Gambar 2. Analisa keasaman dengan metode gravimetri pada katalis lempung alam yang dipilarisasi

Terlihat bahwa setelah dilakukan treatment dengan H_2SO_4 , terjadi kenaikan tingkat keasaman yang cukup tinggi dari lempung alam, FB, dan hampir mendekati tingkat keasaman dari lempung komersial K-10. Sedangkan untuk lempung yang telah dipilarisasi dengan beberapa logam oksida seperti Al, Fe dan Zr, mempunyai tingkat keasaman yang sama dengan lempung alam, FB. Hal ini diduga karena kation-kation yang ada di antara lapisan-lapisan alumina-silikat dari lempung alam, FB, ini belum homogen, masih terdapat kation-kation pengotor lain seperti Mg, Fe, Ca yang dapat tertarik atau bertukar dengan mudah oleh larutan asam H_2SO_4 . Hal inilah yang menyebabkan tingkat keasaman dari lempung alam, FB menjadi meningkat mendekati lempung komersial, K-10. Seperti diketahui bahwa pada lempung komersial K-10 telah dilakukan treatment atau aktivasi setidaknya dengan perlakuan asam untuk menarik ion-ion yang tidak dibutuhkan di antaranya adalah Fe dan Mg.

Dikarenakan kation-kation di antara lapisan alumina-silikat pada lempung alam, FB, yang belum homoionik, mengakibatkan juga pertukaran kation dengan logam oksida sebagai pilar di antara lapisan alumina-silikat dari lempung cenderung sulit terjadi atau hanya kation tertentu saja yang dapat bertukar. Hal inilah yang menyebabkan

tingkat keasaman dari lempung yang telah dipilarisasi dengan logam oksida Al, Fe dan Zr cenderung sama atau hanya sedikit meningkat tingkat keasamannya dibandingkan lempung alam, FB. Namun, hal yang menarik terjadi pada proses pilarisasi dengan menggunakan logam oksida Cr sebagai pilar, tingkat keasamannya meningkat sangat signifikan setelah dipilarisasi bahkan sedikit lebih tinggi dari lempung komersial, K-10. Hal ini diduga bahwa proses pertukaran ion/kation diantara lembaran-lembaran alumina-silika terjadi dengan sangat baik dikarenakan dari table periodik tingkat oksidasi dari logam pilar Cr lebih besar dibandingkan logam pilar lainnya (Al, Zr, Fe) sehingga memudahkan logam pilar Cr untuk melakukan pertukaran ion dan mengakibatkan terjadinya kenaikan tingkat keasaman.

Katalis lempung yang telah dipilarisasi dengan berbagai logam oksida ini juga dianalisa dengan IR guna mengetahui tipe keasaman yang dimiliki setelah dipreparsi. Seperti diketahui dari analisa menggunakan IR, dituliskan bahwa tipe keasaman Brønsted berada pada panjang gelombang 1515–1565 cm^{-1} , dan untuk Lewis acid berada antara 1435–1470 cm^{-1} ⁽¹⁶⁾. Sedangkan puncak spectra selain wavenumber tersebut menjelaskan gugus –OH atau rangkap –O yang berikatan pada ion atau logam. Hasil IR untuk tipe keasaman pada masing-masing katalis dapat dilihat pada Gambar 3.



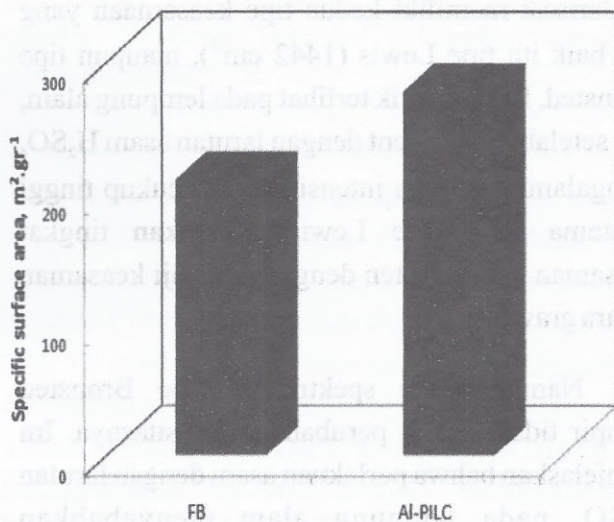
Gambar 3. Hasil Uji Keasaman dengan Metoda IR pada Katalis Lempung Berpilar

Hampir semua katalis lempung yang telah dipilarisasi memiliki kedua tipe keasamaan yang ada baik itu tipe Lewis (1442 cm^{-1}), maupun tipe Brønsted. Hal menarik terlihat pada lempung alam, FB, setelah ditreatment dengan larutan asam H_2SO_4 , mengalami kenaikan intensitas yang cukup tinggi terutama pada tipe Lewis. Kenaikan tingkat keasaman ini konsisten dengan hasil uji keasaman secara gravimetri.

Namun, pada spektra IR tipe Brønsted hampir tidak terjadi perubahan intensitasnya. Ini menjelaskan bahwa perlakuan asam dengan larutan H_2SO_4 pada lempung alam menyebabkan terjadinya *leaching* atau adanya pertukaran kation-kation pada lembaran alumina-silikat lempung alam, seperti Fe, Mg, Ca yang mengakibatkan logam Al pada lempung mengalami kekurangan proton, sehingga meningkatkan keasaman tipe Lewis, seperti ditunjukkan dari hasil IR. Lebih lanjut, dari Gambar 3 terlihat juga bahwa hanya intensitas dari spectra IR tipe asam Lewis yang mengalami kenaikan, sedangkan intensitas spectra Brønsted hampir konstan setelah katalis lempung dipilarisasi. Hal ini diduga karena belum homogennya ion atau kation yang ada pada lempung alam, FB yang menyebabkan kurang sempurnanya proses pilarisasi. Hasil ini juga menjelaskan hampir semua katalis lempung yang dipilarisasi mempunyai tipe keasaman Lewis yang akan tidak efektif pada reaksi ETG.

Pengukuran Luas Permukaan Spesifik (LPS)

Pengukuran luas permukaan dari lempung alam, FB dan lempung alam yang telah dilakukan proses pilarisasi bertujuan untuk mengetahui keberhasilan proses pilarisasi dari lempung alam yang ditunjukkan melalui kenaikan nilai luas permukaan. Gambar 4 menunjukkan hasil pengukuran luar permukaan dari lempung alam, FB dan katalis lempung yang dipilarisasi logam Al (Al-PILC).



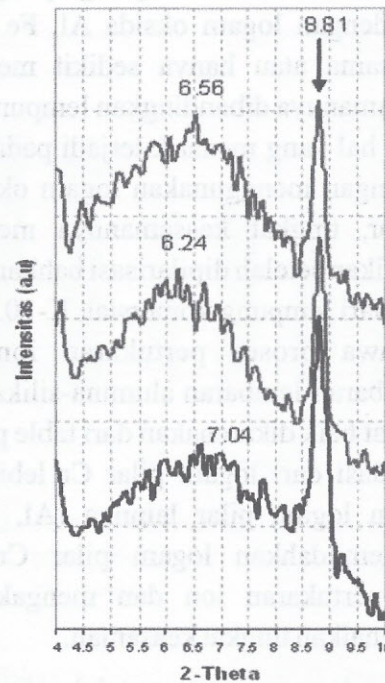
Gambar 4. Luas Permukaan Spesifik (LPS) Lempung alam, FB dan Al-PIL

Gambar 4 menunjukkan bahwa lempung alam, FB, mempunyai luas permukaan sekitar 210 m²/gr. Setelah dilakukan pilarisasi dengan polikation aluminium, terjadi peningkatan LPS menjadi 277 m²/gr. Berdasarkan hasil pengukuran LPS di atas, dapat dikatakan bahwa proses pilarisasi telah berhasil dilakukan, khususnya untuk logam oksida Al walaupun tingkat kenaikan LPS kecil, dikarenakan belum homogenya ion/kation yang ada pada lempung alam, FB.

Beberapa literatur menuliskan bahwa peningkatan luas permukaan lempung setelah dipilarisasi dengan polikation logam oksida sangat bervariasi, bergantung pada metoda pilarisasi dan jenis lempung awal yang digunakan. Umumnya setelah dilakukan pilarisasi, LPS yang didapatkan berkisar antara 200 – 500 m²/gr atau 2 – 5 kali dari LPS lempung alam⁽¹⁰⁾.

Pengukuran Difraksi Sinar-x (XRD)

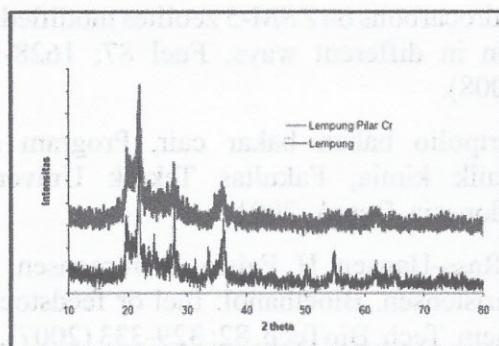
Karakterisasi difraksi sinar-x pada penyangga bertujuan untuk mengetahui jarak ruang basal (d_{001}) dari lempung alam, FB dan lempung yang telah dipilarisasi dengan berbagai logam oksida pilar. Pengukuran ruang basal (d_{001}) biasanya dilakukan pada sudut difraksi $2\theta \leq 10^\circ$. Pola difraksi sinar-x dari lempung alam, FB (hitam) dan lempung yang telah dipilarisasi dengan logam pilar, Al (merah/drying, hijau/kalsinasi) disajikan pada **Gambar 5**.



Gambar 5. Pola Difraksi Sinar-x dari Lempung alam, FB dan Al-PILC (d_{001})

Dari **Gambar 5** ditunjukkan bahwa telah terjadinya pergeseran puncak reflektan d_{001} dari sudut 2-theta 7.04° pada lempung alam, FB menjadi 6.24° dan 6.56° pada lempung yang telah dipilarisasi dengan logam pilr Al. Pergeseran puncak reflektan d_{001} ini menunjukkan adanya peningkatan jarak ruang basal setelah dilakukan proses pilarisasi. Lebih lanjut, adanya penurunan intensitas puncak reflektan d_{001} pada sudut 2-theta 8.81° setelah dipilarisasi. Hal ini menyatakan bahwa telah terjadi interaksi antara salah satu sisi kristal dari lempung dengan larutan polikation aluminium sebagai pilar. Berdasarkan hasil karakterisasi sinar-x, dapat dinyatakan bahwa proses pilarisasi atau penambahan pilar aluminium diantara lembaran-lembaran alumina-silikat lempung alam, FB telah berhasil dilakukan walaupun pergeseran pucak reflektan d_{001} atau peningkatan jarak ruang basal masih kecil, dikarenakan belum homegenya ion/kation pada lempung alam, FB. Hasil XRD ini konsisten dengan hasil pengukuran LPS dari lempung yang dipilarisasi logam Al (**Gambar. 4**).

Lebih lanjut, **Gambar 6** merupakan hasil analisa XRD pada sudut 2 theta $10-80^\circ$ pada katalis lempung yang dipilarisasi dengan logam oksida Cr.

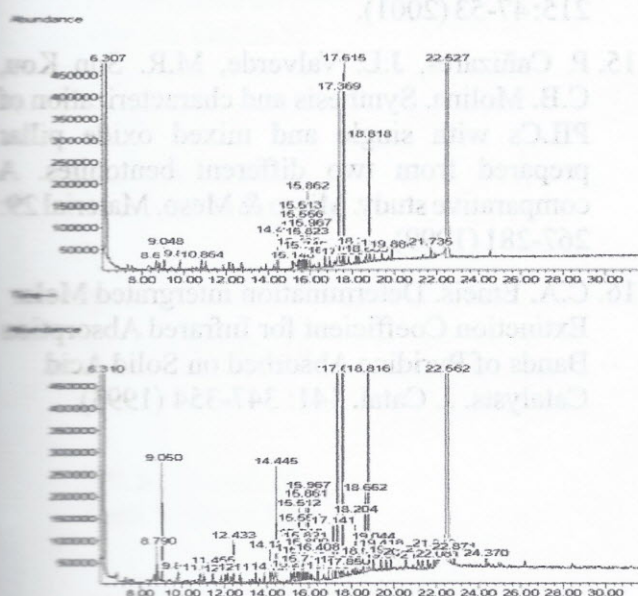


Gambar 6. Pola Difraksi Sinar-x Cr-PILC ($2 = 10^{\circ} - 80^{\circ}$)

Walaupun dari analisa XRD sudut 2θ $10-80^{\circ}$ tidak secara langsung mewakili ruang basal (d_{001}) pada lempung, namun bisa dilihat dari hasil analisa XRD pada Gambar 6 bahwa terjadi kenaikan intensitas spectra difraksi pada $2\theta = 32^{\circ}$ dan 55° pada lempung pilar Cr. Ini menjelaskan terjadinya pertukaran atau interaksi antara logam pilar Cr dengan lempung alam, FB yang cukup besar, walaupun data sudut difraksi pada $2\theta < 10^{\circ}$ belum ada, namun dipastikan bahwa terjadi pergeseran ruang basal (d_{001}) akibat proses pilarisasi dengan logam, Cr.

Uji Aktivitas Katalis pada reaksi ETG

Untuk pengujian aktivitas katalis pada reaksi ETG dilakukan pada reaktor batch (*autoclave*). Adapun analisa produk hasil reaksi ETG dengan menggunakan GC-MS dari katalis Cr-PILC dan Fe-PILC ditampilkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Hasil analisa GC-MS pengujian aktivitas katalis pada reaksi ETG

Dari hasil analisa menggunakan kolom GC-MS untuk produk hidrokarbon secara umum (berdasarkan jumlah atom C), terlihat bahwa produk hasil reaksi yang terbentuk tidak masuk pada rentang produk gasoline ($C_{12}-C_{18}$). Hasil produk hidrokarbon yang terbentuk pada pengujian aktivitas katalis pada kegiatan ini masih dibawah C_{12} atau maksimal pada rentang C_{10} . Hal ini diduga karena tingkat keasaman dari katalis lempung yang dipilarisasi masih rendah berdasarkan hasil uji keasaman (Gambar. 2). Rendahnya tingkat keasaman yang terbentuk setelah proses pilarisasi ini salah satu penyebabnya adalah belum homogenya ion/kation yang ada pada lempung alam, FB. Sehingga proses pilarisasi atau pertukaran kation antara lempung alam, FB dengan logam oksida pilar tidak terjadi secara sempurna atau maksimal menyebabkan tingkat keasamaannya tidak berubah secara signifikan.

Lebih lanjut, tipe keasaman yang menonjol dari lempung yang dipilarisasi pada penelitian ini adalah tipe asam Lewis, walaupun juga terdeteksi tipe asam Brønsted namun konsentrasinya sangat sedikit (Gambar 3). Seperti diketahui bahwa reaksi ETG dapat berlangsung dengan baik jika katalis yang digunakan memiliki donor proton yang banyak atau memiliki tipe keasaman Brønsted yang tinggi. Belum dimilikinya jenis asam Bronsted yang tinggi dimungkinkan karena proses pilarisasi yang tidak terjadi secara sempurna atau maksimal akibat lempung alam, FB yang belum terhomogenisasi. Lebih lanjut, dari hasil analisa GC-MS untuk reaksi ETG kali ini mendapatkan berbagai tipe hidrokarbon baik itu senyawa aromatic ataupun senyawa siklik.

KESIMPULAN

Dari data hasil karakterisasi proses pilarisasi lempung alam, FB, dengan menggunakan berbagai jenis logam oksida pilar Al, Zr, Fe dan Cr, serta lempung FB yang ditreatment dengan larutan asam, terlihat bahwa hasil uji keasaman cenderung sama atau sedikit meningkat jika dibandingkan dengan lempung alam, FB. Hal ini diduga bahwa belum homogenya ion/kation yang ada pada lempung alam, FB, sehingga proses pilarisasi tidak terjadi secara maksimal atau sempurna, walaupun dari hasil pengukuran luas permukaan dan difraksi sinar-x menunjukkan proses pilarisasi berhasil dilakukan. Lebih lanjut, dari hasil FTIR juga

menjelaskan bahwa hanya tipe asam Lewis yang mengalami peningkatan setelah proses pilarisasi sedangkan tidak untuk tipe asam Brønsted. Tipe asam Lewis ini kurang efektif untuk reaksi ETG, sehingga dari hasil analisa produk reaksi didapatkan produk-produk hidrokarbon yang masih dibawah rentang produk gasoline ($<C_{12}$) walaupun tipe hidrokarbon yang didapatkan berbagai tipe baik aromatic maupun siklik. Untuk itu perlu dilakukan proses homoionisasi pada lempung alam, FB sehingga proses pilarisasi dapat berlangsung lebih sempurna dan mendapatkan katalis yang efektif untuk reaksi ETG.

DAFTAR PUSTAKA

1. Y.S. Indartono. Mengenal Biodisel: Karakteristik, Produksi Hingga Performasi Mesin. Artikel IPTEK- Bidang Energi dan Sumber Daya Alam, 2006.
2. E. Costa, A. Uguina, J. Aguado, J. Hernandez. Ethanol to gasoline process: effect of variables, mechanism, and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24: 239-244 (1985).
3. T. Tsucida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda. Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 1443-1452 (2008).
4. R. Johansson, S.L. Hruby, J. Rass-Hansen, C.H. Christensen. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 Catalysts. *Catal. Lett.* 127: 1-6 (2009).
5. N.R.C.F. Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, A.M. Neto, M.L. Baesso. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis. *Appl. Catal. A:Gen.* 311: 193-198 (2006).
6. A.C. Gujar, V.K. Guda, M. Nolan, Q. Yan, H. Toghiani, M.G. White. Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5. *Appl. Catal. A:Gen.* 363: 115-121 (2009).
7. V. Calsavara, M.L. Baesso, N.R.C. Fernandes-Machado. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways. *Fuel* 87: 1628-1636 (2008).
8. Portpolio bahan bakar cair, Program studi teknik kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, 2001
9. J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jorgensen, C.H. Christensen. Bioethanol: fuel or feedstock? *J. Chem. Tech. BioTech.* 82: 329-333 (2007).
10. J. Theo Klopprogge, R. Evans, L. Hickey, R.L. Frost. Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Appl. Clay Science.* 20: 157-163 (2002).
11. M.L. Occelli, R.J. Rennard. Hydrotreating catalyst containing Pillare Clays. *Catal. Today.* 2: 309-319 (1988).
12. E. Hayashi, E. Iwamatsu, M.E. Biswas, Y. Yamamoto, Y. Sanada. High Surface Area Smectite support cobalt oxide as active Catalyst for Thiophene Hydrodesulfurization. *Chemistry Letters.* 26: 433-434 (1997).
13. M.M. Hossain, M.A. Al-Saleh, M.A. Shalabi, T. Kimura. Thiophene hydrodesulfurization over nobel metal modified Co-clay catalysts. *Appl. Catal. A:Gen.* 274: 43-48 (2004).
14. Aoki, K., Minato, Y., Torii, K., Shirai, M., Arai, M., Hydrodesulfurization of Thiophene over synthetic cobalt -containing smectite-like mesoporous materials. *Appl. Catal. A:Gen.* 215: 47-53 (2001).
15. P. Caffizares, J.L. Valverde, M.R. Sun Kou, C.B. Molina. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillar prepared from two different bentonites. A comparative study. *Micro & Meso. Material* 29: 267-281 (1999).
16. C.A. Emeis. Determination intergrated Molar Extinction Coefficient for Infrared Absorption Bands of Pyridine Absorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* 141: 347-354 (1993).